



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 28 867 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 L 45/00**  
C 08 J 5/18  
C 08 J 5/12  
B 65 D 65/42

⑳ Aktenzeichen: 198 28 867.0  
㉔ Anmeldetag: 29. 6. 98  
㉔③ Offenlegungstag: 30. 12. 99

**DE 198 28 867 A 1**

⑦① Anmelder:  
Ticona GmbH, 65451 Kelsterbach, DE

⑦② Erfinder:  
Beer, Ekkehard, Dipl.-Ing., 65307 Bad Schwalbach,  
DE; Hatke, Wilfried, Dr., 65719 Hofheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Extrusionsbeschichtete Folie

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft eine extrusionsbeschichtete Folie, enthaltend mindestens eine Cycloolefin-copolymer enthaltende Folie und mindestens auf einer Seite darauf extrusionsbeschichteten thermoplastischen Folie. Die extrusionsbeschichtete Folie ist eine PE-enthaltende thermoplastische Folie. Die Dicke der PE-Folie beträgt von 1 µm bis 150 µm und die Dicke der COC-Folie beträgt von 8 µm bis 1500 µm. Die extrusionsbeschichtete Folie wird zur Herstellung von Blisterverpackungen verwendet.

**DE 198 28 867 A 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine extrusionsbeschichtete Folie, ein Verfahren zur Herstellung einer extrusionsbeschichteten Folie und deren Verwendung als Verpackungsmaterial.

5 Zur Herstellung von Verpackungen mit hohen Anforderungen werden flexible Folien unter Einwirkung von Wärme und Druck mit mechanischem Stempel bei Über- und/oder Unterdruck schalen- oder napfartig geformt. Die Folie dient zuerst als Schutz des Füllgutes. Die Folie muß das Füllgut vor Umwelteinflüssen schützen. Die Folie muß daher eine hohe Wasserdampf-, Gas- und UV-Barriere aufweisen. Die Folie muß eine mechanische Stabilität aufweisen, um das Füllgut vor physischen Einflüssen zu schützen und um nicht selbst vom Füllgut beschädigt zu werden. Das Füllgut darf  
10 durch Abgabe von Eigenbestandteilen der Folie nicht beeinträchtigen.

Als Verpackung für verschiedenste Gegenstände werden immer häufiger Blisterverpackungen gewählt, da diese Verpackungsform vielfältige Gestaltungsmöglichkeiten bietet und einem mechanisierten Verpackungsprozess entgegen kommt. Ausgangsmaterial für eine Blisterverpackung ist eine thermisch verformbare Folie. Es handelt sich dabei um Kunststoffolien, die durch Erwärmen in einen Zustand gebracht werden in welchem sie sich relativ leicht durch Anwen-  
15 dung von pneumatischem Über- oder Unterdruck oder durch Stempel verformen lassen. Durch geeignete Wahl der Formwerkzeuge lassen sich so Vertiefungen (Blister) in die Folie (Bodenfolie) einbringen, die der Gestalt des zu verpackenden Gegenstandes angepaßt werden können. Nach diesem Verformungsschritt wird der zu verpackende Gegenstand in den entstandenen Blister eingebracht. Nach dem Befüllen des Blisters wird auf die Bodenfolie eine Abdeckfolie aufgebracht, die den zu verpackenden Gegenstand in seinem Blister einschließt.

20 Die Erforderlichen Eigenschaften einer Folie werden durch verbinden von mehr als einer Materiallage zu einer Mehrschichtfolie erreicht, wenn die Gesamtanforderungen durch ein Material nicht abgedeckt werden können. Folien hergestellt aus Cycloolefincopolymeren weisen eine sehr gute Wasserdampfdichte auf. Diese Folien weisen aber eine schlechte Fettbeständigkeit auf. Es kommt zur Bildung von Spannungsrißkorrosion durch die Einwirkung von ungesättigten Fettsäuren.

25 Die am häufigsten verwendete Folie in Blisterverpackungen ist Polyvinylchlorid (PVC). Zur Erhöhung der Barrierewirkung gegen Gase, insbesondere Wasserdampf wird die PVC Bodenfolie häufig mit PVDC beschichtet. Folien aus unorientierten Polypropylen (uPP) bieten eine bessere Wasserdampfsperwirkung als PVC-Folien und sind unter ökologischen Gesichtspunkten unbedenklicher. Der Nachteil ist jedoch die schlechtere Tiefziehbarkeit und der höhere Schrumpf dieses Materials.

30 Die in EP-A-570 188 und EP-A-631 864 beschriebenen COC Mono- oder Multischichtfolien als Bodenfolie ermöglichen gute Verarbeitung und gute Barriereigenschaften.

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Blisterverpackungen für Arzneimittel beschreiben die Verwendung von amorphen Polyolefinen, die sich durch gutes Verarbeitungsverhalten und hohe Barrieren gegen Wasserdampf auszeichnen. So beschreiben EP-A-570 188 und EP-A-631 864 die Verwendung von Polyolefinen mit cyclischen Olefinen als Polymerbaustein. In diesen Anmeldungen wird die Verwendung dieser Polyolefine (Cycloolefincopolymere oder abgekürzt COC) in Form von Mono- oder Multischichtfolien für Blisterverpackungen beschrieben.

Die Blisterverpackung bietet neben der automatisierten Verpackung und Präsentation des im Blister geschützten Produktes, wie Arzneimitteln in Form von Tabletten, Kapseln oder ähnlichem die Möglichkeit das Einwirken von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff wesentlich zu reduzieren und so die Lagerzeiten zu erhöhen.

40 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Folie mit hohen Barriereigenschaften, sehr gutem Tiefziehverhalten und guter Fettbeständigkeit und ein wirtschaftliches und umweltschonendes Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Blisterverpackungen bereitzustellen.

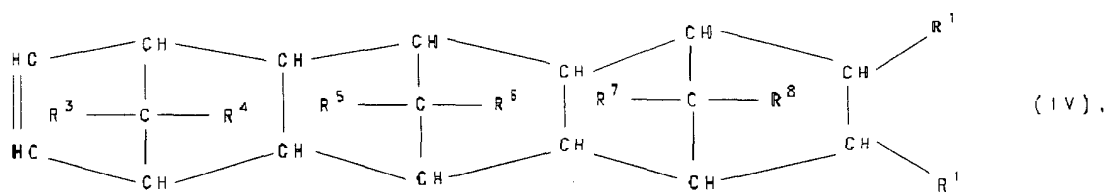
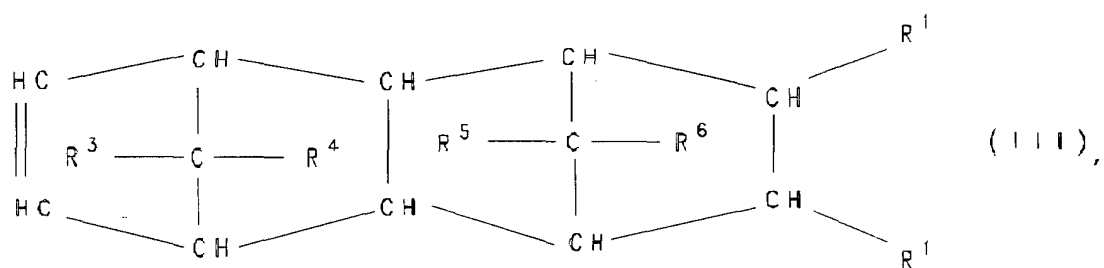
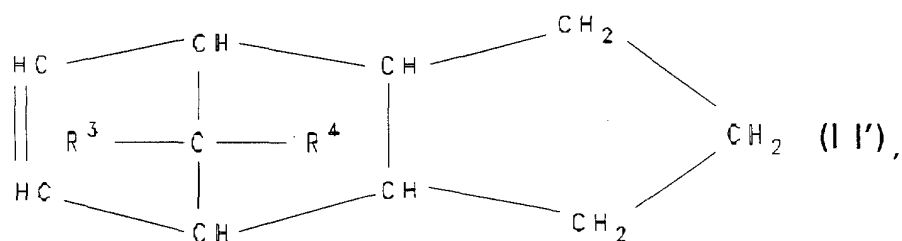
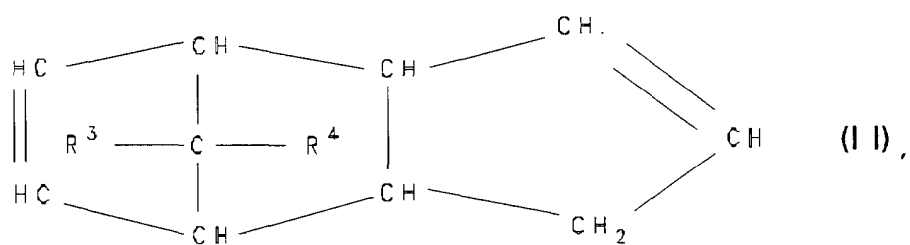
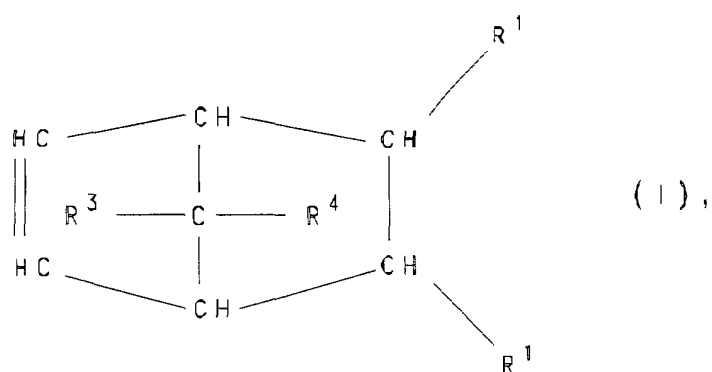
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird gelöst durch eine extrusionsbeschichtete Folie, enthaltend mindestens eine Cycloolefincopolymer enthaltende Folie und mindestens auf einer Seite darauf extrusionsbeschichtete thermoplastische Materiallage. Die Technik der Extrusionsbeschichtung umfaßt die Herstellung von Mehrschichtfolien, indem ein thermoplastischer Kunststoff durch Extrusion aus der Schmelze auf eine vorgefertigte Folienbahn aufgebracht wird.

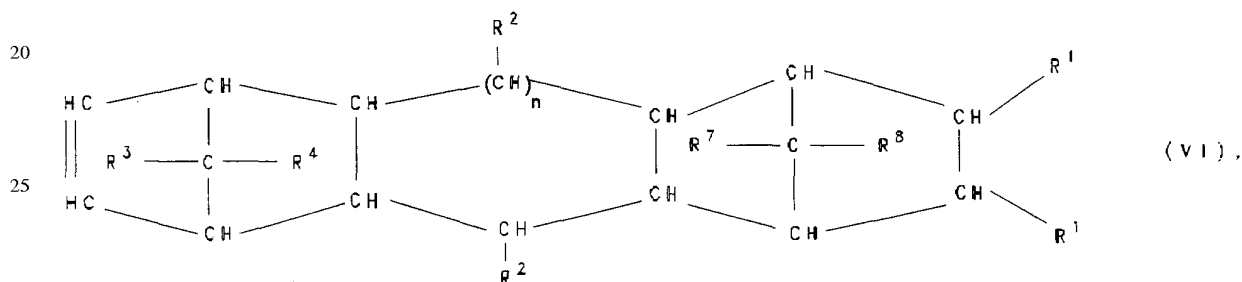
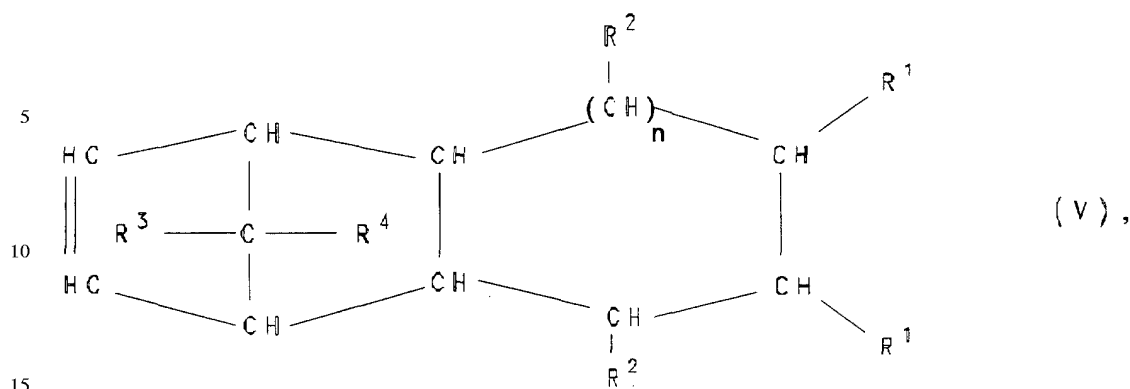
Die zur Extrusionsbeschichtung eingesetzte Folienbahn kann eine Solofolie sein, daher aus einer einheitlichen Schicht bestehen oder aber bereits eine Verbundfolie darstellen.

Als thermoplastische Kunststoffe werden meist leicht extrudierbare Produkte, vor allem Polyethylene, Ionomere oder  
50 Ethylen-Vinylacetat-Copolymere eingesetzt. Bevorzugt werden Polyethylen und besonders bevorzugt LDPE eingesetzt. Diese Materialien weisen eine gute Verbundhaftung auf, wodurch ein späteres Delaminieren verhindert wird.

Die Folie weist bei einer relativen Feuchte von etwa 85% und einer Temperatur von etwa 23°C eine Wasserdampfpermeation von  $\leq 0,05 \text{ g/m}^2\text{d}$ , eine Durchstoßfestigkeiten von  $\leq 20 \text{ N}$  und eine Dicke von  $\leq 100 \mu\text{m}$  auf.

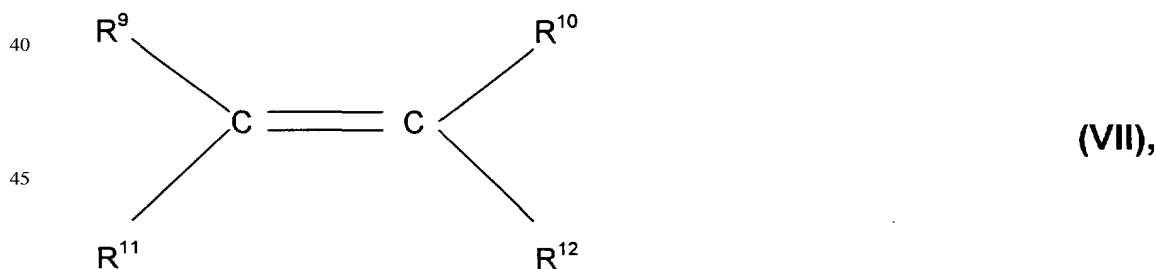
Die im Sinne der Erfindung geeigneten Folien enthalten mindestens ein Cycloolefinpolymer ausgewählt aus Polymeren enthaltend 0,1–100 Gew.-%, bevorzugt 10–90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten mindestens eines cyclischen Olefins der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI





30 worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen  $C^1$ - $C^{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten  $C_1$ - $C_8$ -Alkylrest,  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylrest,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylenarylrest, einen cyclischen oder acyclischen  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste  $R^1$  bis  $R^8$  in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin  $n$  Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und

35 0 bis 99,9 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



50 worin  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  und  $R^{12}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie einen  $C_1$ - $C_8$ -Alkylrest oder einen  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylrest bedeuten.

Die Cycloolefincopolymere können auch durch ringöffnende Polymerisation mindestens eines der Monomere mit den Formeln I bis VI und anschließender Hydrierung der erhaltenen Produkte erhalten werden.

55 Außerdem kann das erfindungsgemäße elastomere Cycloolefincopolymer 0 bis 45 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



worin  $m$  eine Zahl von 2 bis 10 ist.

Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von cyclischen, insbesondere polycyclischen Olefinen beträgt bevorzugt 3 bis 75 mol-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers. Der Anteil der

polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von acyclischen Olefinen beträgt bevorzugt 5 bis 80 mol-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers.

Bevorzugt bestehen die Cycloolefincopolymere aus polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem oder mehreren polycyclischen Olefinen, insbesondere polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII, insbesondere  $\alpha$ -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen. Insbesondere sind Cycloolefincopolymere bevorzugt, die aus polymerisierten Einheiten bestehen, die sich ableiten von einem polycyclischen Olefin der Formel I oder III und einem acyclischen Olefin der Formel VII. Weiterhin bevorzugt sind Terpolymere, die aus polymerisierten Einheiten bestehen, die sich ableiten von einem polycyclischen Monoolefin der Formel I oder III, einem acyclischen Monoolefin der Formel VII und einem cyclischen oder acyclischen Olefin, welches mindestens zwei Doppelbindungen enthält (Polyen), insbesondere cyclische, bevorzugt polycyclische Diene wie Norbornadien oder cyclische, besonders bevorzugt polycyclische Alkene, die einen  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenylrest tragen wie Vinylnorbornen.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen elastomeren Cycloolefincopolymere Olefine mit Norbornengrundstruktur, besonders bevorzugt Norbornen, Tetracyclododecen und gegebenenfalls Vinylnorbornen oder Norbornadien. Bevorzugt sind auch Cycloolefincopolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, die sich ableiten von acyclischen Olefinen mit endständigen Doppelbindungen wie  $\alpha$ -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt Ethylen oder Propylen. Besonders bevorzugt sind Norbornen/Ethylen- und Tetracyclododecen/Ethylen-Copolymere.

Bei den Terpolymeren sind besonders bevorzugt Norbornen/Vinylnorbornen/Ethylen-, Norbornen/Norbornadien/Ethylen-, Tetracyclododecen/Vinylnorbornen/Ethylen-, Tetracyclododecen/Vinyltetracyclododecen/Ethylen-Terpolymere. Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem Polyen, bevorzugt Vinylnorbornen oder Norbornadien, liegt bei 0,1 bis 50 mol-%, vorzugsweise bei 0,1 bis 20 mol-%, der Anteil des acyclischen Monoolefins der Formel VII beträgt 0 bis 99,9 mol-%, bevorzugt 5 bis 80 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers. In den beschriebenen Terpolymeren liegt der Anteil des polycyclischen Monoolefins bei 0,1 bis 99,9 mol-%, bevorzugt 3 bis 75 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers.

Das erfindungsgemäße Cycloolefincopolymer enthält vorzugsweise mindestens ein Cycloolefincopolymer, welches polymerisierte Einheiten enthält, die sich ableiten lassen von polycyclischen Olefinen der Formeln I, und polymerisierte Einheiten, die sich ableiten lassen von acyclischen Olefinen der Formel VII.

Die erfindungsgemäßen Cycloolefincopolymere können hergestellt werden bei Temperaturen von  $-78$  bis  $200^\circ\text{C}$  und einem Druck von 0,01 bis 200 bar, in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatorsysteme, welche mindestens eine Übergangsmetallverbindung und gegebenenfalls einen Cokatalysator und gegebenenfalls ein Trägermaterial enthalten. Als Übergangsmetallverbindungen eignen sich Metallocene, insbesondere stereorigide Metallocene. Beispiele für Katalysatorsysteme, welche für die Herstellung der erfindungsgemäßen elastomeren Cycloolefincopolymere geeignet sind, sind beschrieben in EP-A-407 870, EP-A-485 893 und EP-A-503 422. Auf diese Referenzen wird hier ausdrücklich Bezug genommen.

Beispiele für eingesetzte Übergangsmetallverbindungen sind:

rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 rac-Dimethylgermyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 rac-Phenylvinylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 1-Silacyclobutyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,  
 rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,  
 rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 rac-Ethylen-1,2-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Bis(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienylzirkondichlorid,  
 Isopropylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,  
 rac-Isopropyliden-bis-(1-indenyl)zirkondichlorid,  
 Phenylmethylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,  
 Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Methylphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)-cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, Isopropylen-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 Diphenylcarbonyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 Dimethylsilyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 Isopropylen-(methylcyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)-zirkondichlorid,  
 (4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 (4-( $\eta^5$ -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,

- [4-( $\eta^5$ -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 5 [4-( $\eta^5$ -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4-methyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4-phenyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 10 [4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4-phenyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-methyl-cyclopentadienyl)( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-isopropylcyclopentadienyl)( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-benzyl-cyclopentadienyl)( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,[2,2,4-Trimethyl-4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-(4,5-tetrahydropentalen)]-zirkoniumdichlorid,  
 15 [2,2,4-Trimethyl-4-( $\eta^5$ -(3,4-Di-isopropyl)cyclopentadienyl)-(4,5-tetrahydropentalen)]-zirkoniumdichlorid.

Die erfindungsgemäß verwendeten COC-Folien zeichnen sich durch spezielle mechanische Eigenschaften aus. Die Folien können auf den verwendeten Maschinen verarbeitet werden und besitzen gleichzeitig eine geringe Durchstoßfestigkeit und eine hohe Barriere, vor allem gegen Wasserdampf. Diese COC-Folien, sind in geeigneter Weise unorientiert. Dabei kann es sich um Mono- oder Mehrschichtfolien handeln. Die Folien können organische oder anorganische Füllstoffe enthalten, um die Lichtdurchlässigkeit zu verringern damit das Füllgut nicht sichtbar zu machen (kindersichere Verpackung) oder die Bedruckbarkeit oder die Siegeleigenschaften zu verbessern.

Die Herstellung der Cycloolefinopolymere geschieht durch eine heterogene oder homogene Katalyse mit metallorganischen Verbindungen und ist in einer Vielzahl von Patenten beschrieben. Katalysatorsysteme basierend auf Mischkatalysatoren aus Titansalzen und Aluminiumorganen werden in DD-A-109 224 und DD-A-237 070 beschreiben. EP-A-156 464 beschreibt die Herstellung mit Katalysatoren auf Vanadiumbasis. EP-A-283 164, EP-A-407 870, EP-A-485 893 und EP-A-503 422 beschreiben die Herstellung von Cycloolefinpolymeren mit Katalysatoren basierend auf löslichen Metallocenkomplexen. Auf die in diesen Patenten zur Herstellung von COC beschriebenen Herstellungsverfahren und verwendeten Katalysatorsysteme wird hiermit ausdrücklich hingewiesen.

Extrudierte nicht orientierte COC-Folien sind spröde und lassen sich unter erschwerten Bedingungen nur sehr schlecht weiterverarbeiten, vgl. DE-A-43 04 309. So neigen sie dazu beim Aufwickeln bzw. Abwickeln unter Zug leicht einzureißen oder zu zerreißen. Aus diesem Grund muß die mechanische Festigkeit erhöht werden. Dies kann durch Orientieren (mono- oder biaxiale Reckung) der Folien geschehen. Die so orientierten Folien lassen sich wesentlich besser handhaben, ohne daß sie die geschilderten Nachteile aufweisen wie in DE-A-43 04 309 beschreiben. Die Durchstoßfestigkeit von orientierten Folien wurde nach DIN 53 373 untersucht. Als Maß für die Durchstoßfestigkeit kann unter anderem die Durchstoßarbeit herangezogen werden. Es wurde nun festgestellt, daß mit der Orientierung die Durchstoßfestigkeit der Folien zunimmt. Die gemessenen Werte waren ausnahmsweise größer als die der nicht orientierten Folien vergleichbarer Dicke. In DE-A-44 14 669 wird ein Wert von 450 N/mm als zu hoch für einen sinnvollen Einsatz der Folie als Abdeckfolien für Blisterverpackungen angegeben. Auf Blistermaschinen für empfindliche Arzneimittel sollten wesentlich niedrigere Werte angestrebt werden. Als eine erste Orientierung können die Werte der Durchstoßfestigkeiten für Aluminiumfolien herangezogen werden. Die Durchstoßfestigkeit einer Aluminiumfolie (16 µm) liegt bei 90 N/mm. Eine leichte Entnahme der Arzneimittel aus den Blisterverpackungen ist bei Verwendung von orientierten COC-Folien deshalb nicht mehr gewährleistet.

Neben einer optimalen aber nicht zu niedrigen Durchstoßfestigkeit muß die Blisterfolie eine erhöhte Zähigkeit aufweisen. Erst die gezielte Abstimmung von mechanischer Festigkeit (Härte), Flexibilität und erforderlicher Kraft zum Zusammendrücken des Nöpfchens ermöglicht es das Füllgut, wie Tablette, Kapsel, Zäpfchen oder Dragee ohne Beschädigung und unnötigen Kraftaufwand aus der Verpackung herauszulösen. Der geringe Kraftaufwand ist insbesondere für die Verwendung bei älteren Menschen sowie im Klinikbereich gefordert, wo das medizinische Personal fortlaufend Tabletten durchdrücken muß und es zu Ermüdungserscheinung und Muskelkater in den Fingern kommen kann.

Die Wasserdampfsperrewirkung der Folien ist vergleichbar mit den Werten wie sie für unverstreckte COC-Folien beobachtet werden. Die Orientierung hat daher keinen deutlichen Einfluß auf die Barrierewirkung der Folien. Die Dicken der durch Extrusionsbeschichtung aufgetragenen Materiallage auf der Basis von COC-Folien sollten deshalb im Bereich der Dicken der Folien im ausgeformten Blister liegen. Damit ergeben sich Dicken für die aufextrudierten Materialschichten im Bereich von 1 bis 150 µm, bevorzugt im Bereich von 5 bis 30 µm.

Die Wasserdampfsperrewirkung wird durch die Zugabe von organischen oder anorganischen Zusätzen nicht signifikant beeinflusst. Sie liegt im Bereich von 0,2 bis 0,4 g/m<sup>2</sup>\*d für eine Foliendicke von 100 µm. Die Polarität der Oberfläche kann durch eine Koronabehandlung der Folie erhöht werden.

Bei den Zusätzen kann es sich um organische Polymere wie Polypropylen oder Polyethylen als Homo- oder Copolymere, Polyester, Polyamide, Polycarbonat, Polyacetale, Acrylat- und Methacrylatpolymere handeln. Als anorganische Pigmente können Titandioxid, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Calciumcarbonat oder Bariumcarbonat eingesetzt werden.

Die COC-Folie kann ein oder beidseitig mit Materialien extrusionsbeschichtet werden, die Polymere wie Polyethylen, Polypropylen, oder Polyvinylchlorid enthält. Die Dicke der auf der COC-Folie extrusionsbeschichteten Materiallage beträgt von 1 µm bis 150 µm, bevorzugt von 5 µm bis 30 µm, besonders bevorzugt von 8 µm bis 12 µm.

Die Dicke der PE-Materiallage beträgt von 1 µm bis 150 µm, bevorzugt von 5 µm bis 30 µm und besonders bevorzugt von 8 µm bis 12 µm. Die Dicke der COC-Folie beträgt von 50 µm bis 400 µm, bevorzugt von 150 µm bis 350 µm, besonders bevorzugt von 200 µm bis 300 µm.

Die erfindungsgemäße extrusionsbeschichtete Folie wird zur Herstellung von Blisterverpackungen verwendet. Aufgrund der sehr guten Wasserdampfbarriere erhöht die daraus hergestellte Blisterverpackung oder PTP (push through packaging) den Wert des darin verpackten Artikels. Es läßt sich darin Füllgut, wie Arzneimittel und Nahrungsmittel, insbe-

sondere pelletisierte und gekapselte Arzneimittel, reishaltige EBwaren, Kekse, Snacks, sowie wasseranziehende Artikel, wie Zigaretten und Teebeutel verpacken. Dabei bildet die mindestens einseitig aufextrudierte Polymerschicht den Schutz der COC-Grundfolie gegen Fette und erhöht damit die Beständigkeit und den Wert der Mehrschichtfolienausführung. Die Erfindung wird anhand einer Zeichnung und Beispielen näher erläutert.

## Zeichnung

Die Zeichnung enthält **Fig. 1** und **2**. Es zeigen:

**Fig. 1:** Aufbau einer Extrusionsbeschichtungsanlage zur Herstellung einer 2-lagigen Mehrschichtfolie,

**Fig. 2:** Aufbau einer Extrusionsbeschichtungsanlage zur Herstellung einer 3-lagigen Mehrschichtfolie.

Die Extrusionsbeschichtungsanlage gemäß **Fig. 1** enthält eine Folienträgerbahn (1), Anprellwalze (2), Düse (3), Rolle (4) und die fertige 2-lagige Mehrschichtfolie (5). An die Stelle der Folienträgerbahn kann eine Papier- oder Textilbahn treten. Es werden zweischichtige Verbunde erhalten. Dieser Verfahrensablauf ermöglicht es pro Maschinendurchgang jeweils eine Seite der Trägerfolienbahn mit einer Polymerschmelze zu beschichten. Es ist somit möglich in einem zweiten Maschinendurchgang auch die im ersten Schritt unbeschichtete Seite der Trägerfolie zu beschichten.

Die Extrusionsbeschichtungsanlage gemäß **Fig. 2** enthält eine Folienträgerbahn (1), Anlegewalze (2), Düse (3), Umlenkwalze (6), Kühlwalze (7), Walze (8), Zweischicht-Folienbahn (9) Düse (10) die fertige 3-Schicht-Verbundfolie (11) und Aufrollung (12). Bei diesem Verfahren wird die Polymerschmelze in zwei aufeinander folgenden Beschichtungsschritten beidseitig auf die Trägerfolienbahn aufgebracht, wobei in einem Maschinendurchgang eine 3-Schicht-Folie gebildet wird.

## Beispiele

### Beispiel

Es wurde eine 300 m Rolle einer COC-Folie (Topas® Typ 8007) mit einer Dicke von 250 µm zunächst von einer Seite mit einer Dicke von 12 µm (11 g/m<sup>2</sup>) mit LDPE (Dichte von 0,92 g/cm<sup>3</sup>) mittels einer Düse extrusionsbeschichtet. Dazu wurde die COC-Folie bei einer Temperatur von 310°C bei einer Geschwindigkeit von 90 m/min mit einem Anstrich von 12 g/m<sup>2</sup> extrusionsbeschichtet. Das Verfahren wurde gemäß **Fig. 1** durchgeführt. Die einseitig extrusionsbeschichtete COC-Folie wurde auf der unbeschichteten Seite in einem zweiten Maschinendurchgang mittels des gleichen Anstrichsystems wie im ersten Durchgang mit selbem LDPE bei einer Geschwindigkeit von 80 m/min und einer Temperatur von 320°C extrusionsbeschichtet. Die extrusionsbeschichtete Folie wies eine Dicke von 274 µm auf.

Bei der Messung der Verbundfestigkeit der Mehrschichtfolie führte die hohe Verbundfestigkeit zu einem Abriß der LDPE-Folie. Die Verbundfestigkeit zwischen einer Folie aus reinem COC und LDPE ist daher hoch.

### Vergleichsbeispiel

Es wurde genauso verfahren wie im Beispiel nur mit dem Unterschied, daß die COC-Folie von beiden Seiten mit Polypropylen jeweils mit einer Dicke von 12 µm extrusionsbeschichtet wurde. Die extrusionsbeschichtete Folie wies eine Dicke von 274 µm auf. Der Polypropylen-Film konnte von der COC-Folie abgezogen werden ohne zu reißen. Die Verbundfestigkeit zwischen einer Folie aus reinem COC und Polypropylen ist daher niedrig.

## Patentansprüche

1. Extrusionsbeschichtete Folie, enthaltend mindestens eine Cycloolefincopolymer enthaltende Folie und mindestens auf einer Seite darauf extrusionsbeschichtete thermoplastische Folie.
2. Extrusionsbeschichtete Folie, nach Anspruch 1, erhältlich in dem die auf der Cycloolefincopolymer enthaltenden Folie extrusionsbeschichtete thermoplastische Folie mittels eines Extrusionsbeschichtung aufgebracht wird.
3. Extrusionsbeschichtete Folie nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend mindestens eine Cycloolefincopolymer enthaltende Folie und eine mindestens auf einer Seite darauf extrusionsbeschichtete Polyethylen enthaltende thermoplastische Folie.
4. Extrusionsbeschichtete Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Dicke der Polyethylen enthaltenden thermoplastischen Folie von 1 µm bis 150 µm und die Dicke der COC-Folie von 8 µm bis 1500 µm beträgt.
5. Extrusionsbeschichtete Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Dicke der Polyethylen enthaltenden thermoplastischen Folie von 5 µm bis 30 µm und die Dicke der COC-Folie von 40 µm bis 600 µm beträgt.
6. Extrusionsbeschichtete Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5; wobei die Dicke der Polyethylen enthaltenden thermoplastischen Folie von 8 µm bis 12 µm und die Dicke der COC-Folie von 180 µm bis 400 µm beträgt.
7. Extrusionsbeschichtete Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Polyethylen enthaltende thermoplastische Folie eine HDPE enthaltende thermoplastische Folie ist.
8. Verfahren zur Herstellung einer extrusionsbeschichteten Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7; wobei die auf der Cycloolefincopolymer enthaltenden Folie extrusionsbeschichtete thermoplastische Folie mittels Extrusionsbeschichtung aufgebracht wird.

9. Verwendung einer extrusionsbeschichteten Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Blisterverpackungen.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

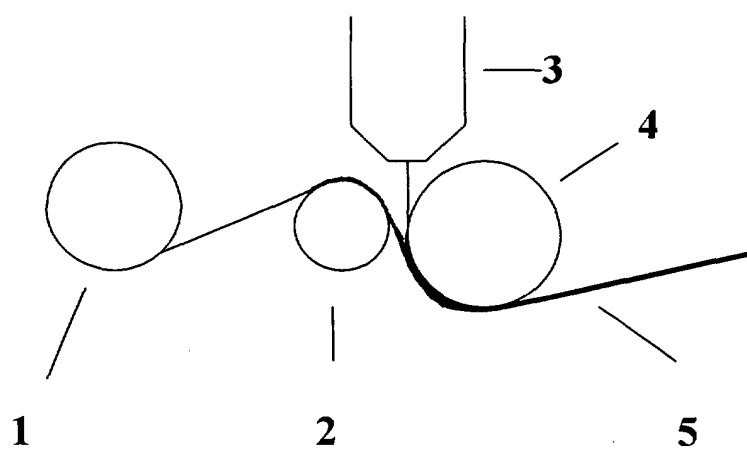
55

60

65



**Fig 1**



**Fig. 2**

